

Rec'd PCT/PTO 10 FEB 2005

EPO3/2018

#2

10/524194



REC'D 29 JAN 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 30 461.4

Anmeldetag: 05. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen, verbesserte Polymermembranen und deren Anwendung in Brennstoffzellen

IPC: C 08 J, C 08 L, H 01 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen, verbesserte Polymermembranen und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen sowie verbesserte Polymermembranen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignen.

Protonenleitende Polymermembranen mit guten Eigenschaften sind bekannt. So beschreiben beispielsweise die Druckschriften DE Nr. 10117686.4 und DE Nr. 10117687.2 Membranen, die einen hohen Phosphorsäuregehalt aufweisen. Diese Membranen werden dadurch erhalten, dass eine weiche Polyphosphorsäure enthaltende Schicht zu einer Membran verfestigt wird, die Phosphorsäure umfasst. Die Verfestigung wird durch die Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure erzielt.

Im allgemeinen kann die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit erzielt werden. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass der Feuchtigkeitsgehalt schwanken kann. Hierdurch verläuft die Hydrolyse ungleichmäßig, wodurch keine gleichbleibende Produktqualität erzielt werden kann. Bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit kann hierbei eine Phasenseparation auftreten.

Die Hydrolyse kann gemäß den obigen Druckschriften auch unter klimatisierten Bedingungen erfolgen. Problematisch ist jedoch, dass die Hydrolyse sehr langsam verläuft, um einen hohen Säuregehalt zu erreichen. Hierbei ist zu bedenken, dass eine Klimakammer recht teuer ist.

Darüber hinaus beginnt die Hydrolyse einseitig von einer Oberfläche, wobei die Hydrolyse punktuell beginnt. Allerdings empfiehlt es sich die Membran zu hydrolysieren bis eine homogene Membran entsteht, da andernfalls die Membran relativ instabil ist, so dass diese beim Ablösen von einem inerten Träger beschädigt werden kann.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine recht kurze Hydrolyse zwar zu einer Membran mit einem hohen Phosphorsäuregehalt führt, aber diese Membran eine recht geringe mechanische Stabilität aufweist.

Wird die Hydrolyse länger ausgeführt, so steigt zwar die mechanische Stabilität an, aber der Phosphorsäuregehalt nimmt ab.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben lösen. Insbesondere soll das Verfahren eine kostengünstige Herstellung von Polymerelektrolytmembranen bei hoher, konstanter Produktqualität ermöglichen. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die in Relation zur ihrer Leistungsfähigkeit eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Des weiteren sollten die Membranen eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen.

Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen mit allen Merkmalen des Anspruchs 1. Hinsichtlich der Polymermembranen liefert der Anspruch 18 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine protonenleitende Polymermembran enthaltend Polyazolblends erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen bis zu 400°C,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Membran direkt nach dem Rakeln in eine Hydrolysierflüssigkeit geleitet werden, die beispielsweise eine vorgegebene Konzentration an Phosphorsäure aufweist. Hierdurch ist eine automatisierte Herstellung von Hochleistungsmembranen möglich. Durch variieren der

Säurekonzentration kann man die Hydrolysegeschwindigkeit und Membraneigenschaften (H_3PO_4 -Gehalt, Leitfähigkeit) gezielt einstellen. Hierbei kann Phasenseparation, die bei Hydrolyse in einer Umgebung mit geringer Luftfeuchtigkeit auftreten kann, im wesentlichen ausgeschlossen werden.

Die Hydrolysezeit der Membran kann zusätzlich durch Erhöhung der Temperatur deutlich gekürzt werden. Durch diese Vorteile können die Membranen kontrollierter hergestellt werden, sodass eine besonders gleichbleibend hohe Qualität erzielt wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Membranen erhältlich, die bei einer sehr hohen Säurekonzentration eine hohe mechanische Stabilität aufweisen.

Darüber hinaus können die durch das vorliegende Verfahren erhaltenen Membranen besonders einfach durch Einschweißen in einer säurestabilen Folie, beispielsweise einer Polyethylen- oder Polypropylen-Folie, über längere Zeit gelagert werden.

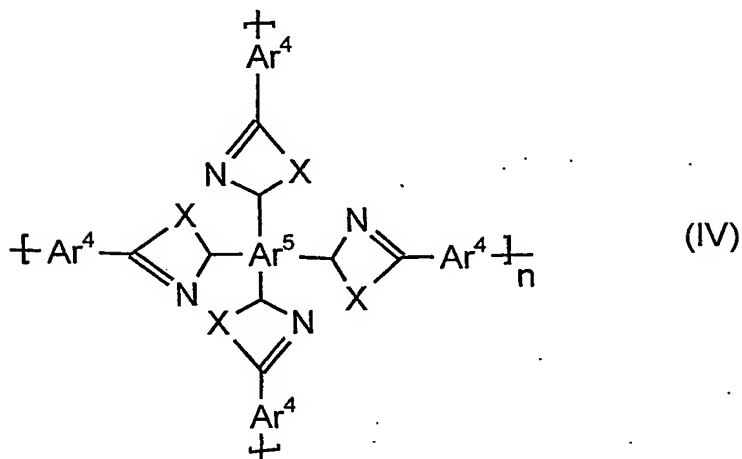
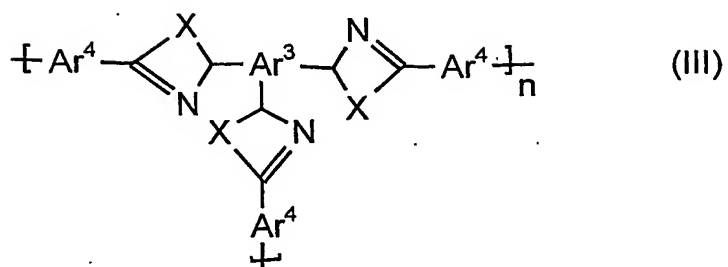
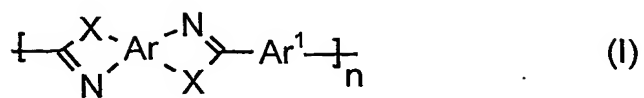
Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Hierbei weist eine erfindungsgemäße Membran eine relativ hohe mechanische Stabilität auf.

Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

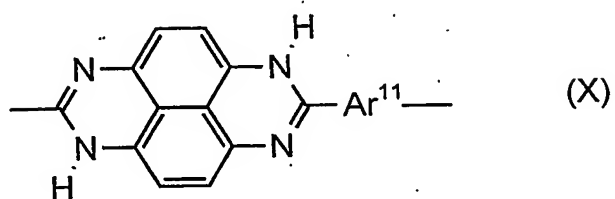
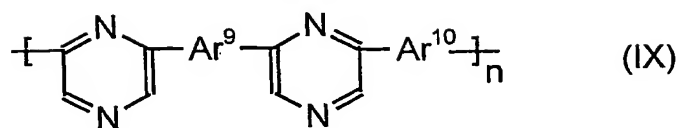
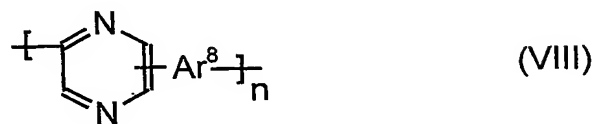
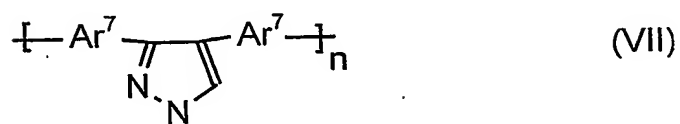
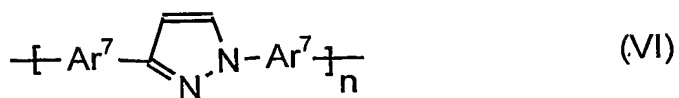
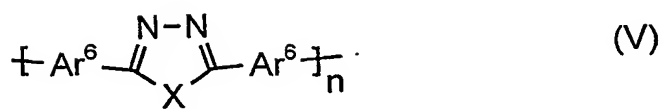
Die gemäß Schritt B) hergestellte Zusammensetzung umfasst Polyazole. Diese Polymere können bereits in Schritt A) zugegeben werden. Des weiteren können diese Polymere auch aus dem Polymer zugrundeliegenden Monomeren, Oligomeren und/oder Vorpolymeren während dem Erwärmen gemäß Schritt B) erhalten werden.

Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

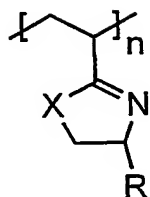
18⁴ 10:03



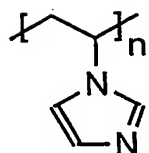
18.10.03



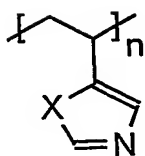
18. 10. 03



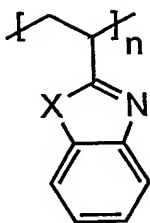
(XI)



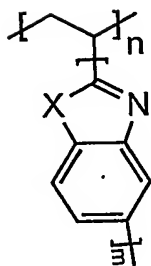
(XII)



(XIII)

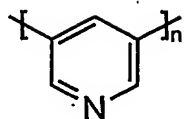


(XIV)

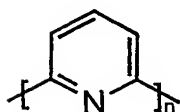


(XV)

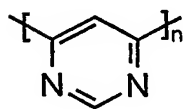
13.10.03



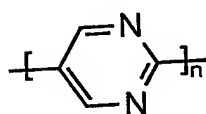
(XVI)



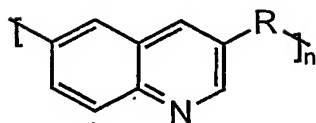
(XVII)



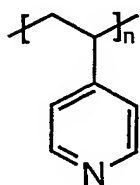
(XVIII)



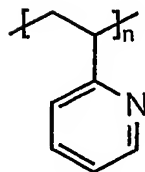
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol,

1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzimidazoletherketon, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole,

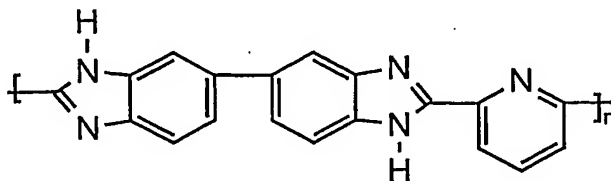
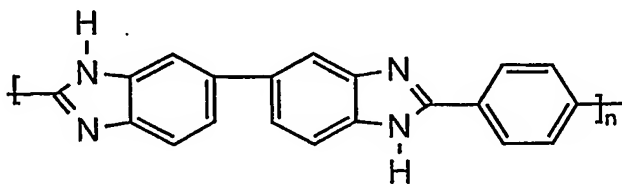
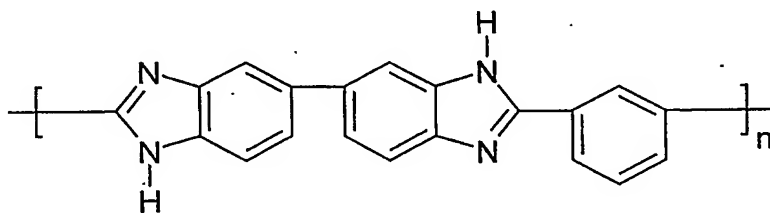
Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

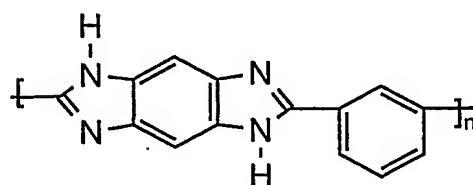
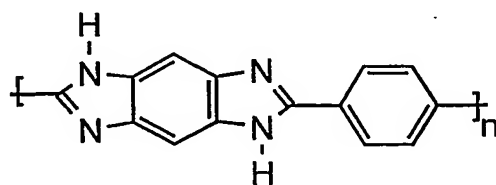
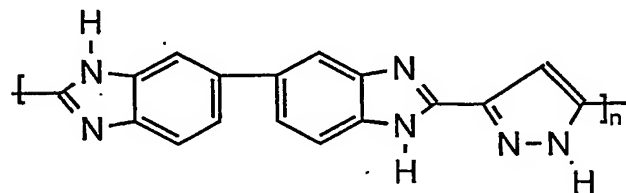
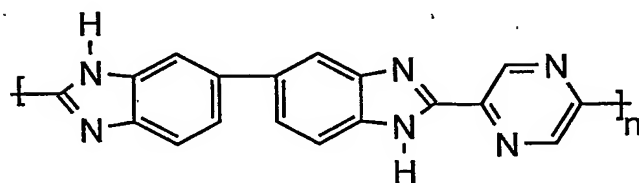
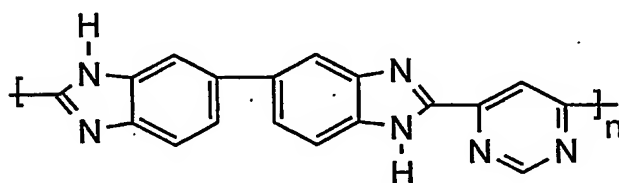
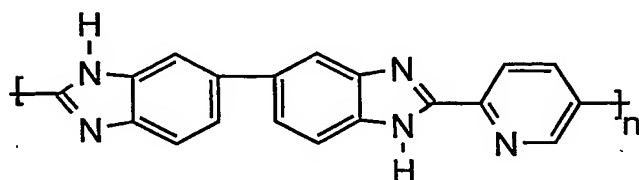
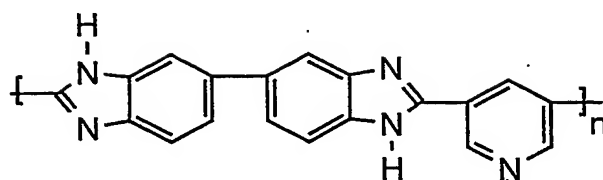
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

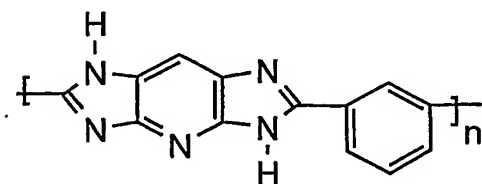
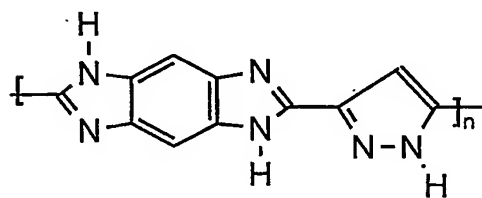
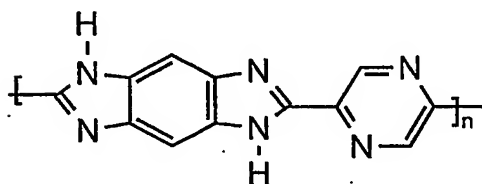
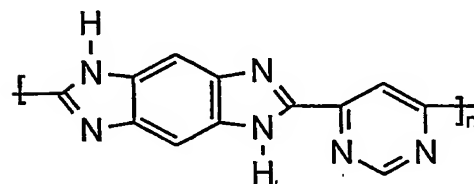
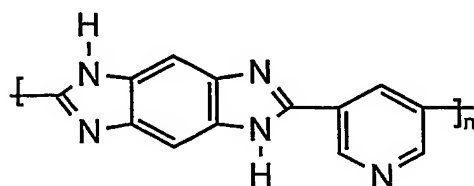
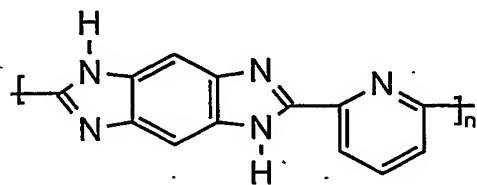
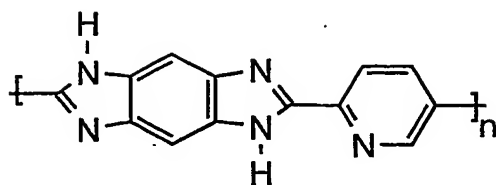
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:



18 10 03

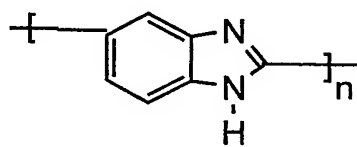
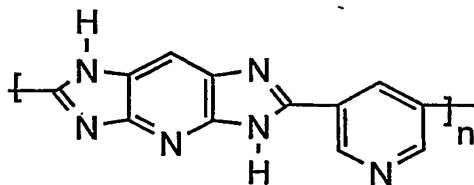
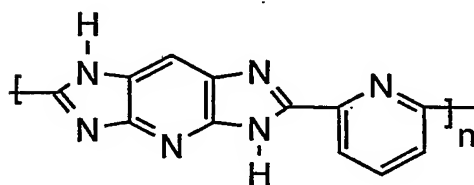
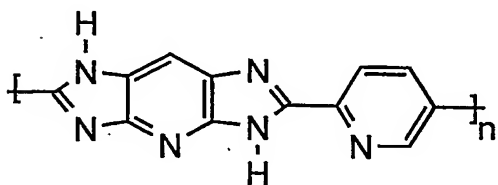
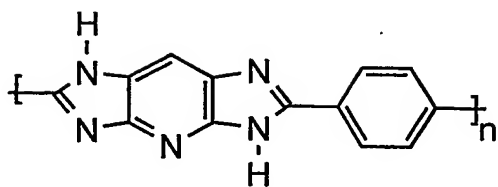


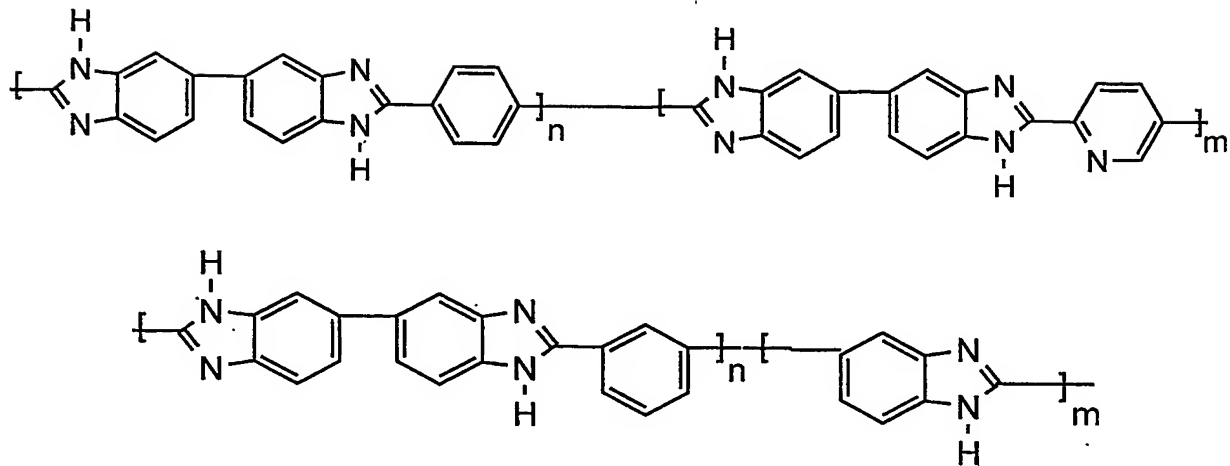


5

10

13 10 03





wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität liegt diese vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 5 dl/g.

Des weiteren können die Polyazole auch in Schritt B) durch Erwärmen hergestellt werden. Hierzu können der Mischung gemäß Schritt A) ein oder mehrere Verbindungen beigefügt werden, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind.

Hierzu sind Mischungen geeignet, die ein oder mehreren aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen und eine oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer umfassen. Des weiteren können ein oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Diaminocarbonsäuren zur Herstellung von Polyazolen eingesetzt werden.

Zu den aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan

sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate. Hiervon sind 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und 1;2,4,5-Tetraaminobenzol besonders bevorzugt.

Des weiteren kann die Mischung A) aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren umfassen. Hierbei handelt es sich um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurehalogenide, insbesondere deren Säurehalogenide und/oder Säurebromide. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tricarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Des weiteren kann die Mischung A) auch aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäuren enthalten. Zu diesen gehört unter anderem Diaminobenzoesäure, 4-Phenoxycarbonyl-3,4'-diaminodiphenylether und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele für Dicarbonsäuren sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-

pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält, wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen durch Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 400°C, insbesondere bis zu 350°C, bevorzugt bis zu 280°C erhältlich sind. Die zur Herstellung dieser Präpolymere einzusetzenden Verbindungen wurden zuvor dargelegt.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugten Zusammensetzung mindestens ein weiteres Polymer

zugesezt werden, das kein Polyazol darstellt (Polymer (B)). Diese Polymer kann unter anderem gelöst, dispergiert oder suspendiert vorliegen.

Hierbei kann das Gewichtsverhältnis von Polyazol zu Polymer (B) insbesondere im Bereich von 0,1 bis 50, vorzugsweise von 0,2 bis 20, besonders bevorzugt von 1 bis 10 liegen. Falls das Polyazol erst in Schritt B) gebildet wird, kann das Gewichtsverhältnis rechnerisch aus dem Gewicht der Monomeren zur Bildung des Polyazols erhalten werden, wobei die bei der Kondensation freigesetzten Verbindungen, beispielsweise Wasser zu berücksichtigen sind.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylmethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat; Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon; Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine; Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Des weiteren umfassen die Polymere (B) auch Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen. Diese Säuregruppen umfassen insbesondere Sulfonsäuregruppen. Die mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymere besitzen vorzugsweise einen

Gehalt an Sulfonsäuregruppen im Bereich von 0,5 bis 3 meq/g. Dieser Wert wird über die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) bestimmt.

Zur Messung der IEC werden die Sulfonsäuregruppen in die freie Säure überführt. Hierzu wird das Polymere auf bekannte Weise mit Säure behandelt, wobei überschüssige Säure durch Waschen entfernt wird. So wird das sulfonierte Polymer zunächst 2 Stunden in siedendem Wasser behandelt. Anschliessend wird überschüssiges Wasser abgetuppt und die Probe während 15 Stunden bei 160°C im Vakkumtrockenschrank bei $p < 1$ mbar getrocknet. Dann wird das Trockengewicht der Membran bestimmt. Das so getrocknete Polymer wird dann in DMSO bei 80°C während 1h gelöst. Die Lösung wird anschliessend mit 0,1 M NaOH titriert. Aus dem Verbrauch der Säure bis zum Äquivalentpunkt und dem Trockengewicht wird dann die Ionenaustauschkapazität (IEC) berechnet.

Derartige Polymere sind in der Fachwelt bekannt. So können Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere beispielsweise durch Sulfonierung von Polymeren hergestellt werden. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben. Hierbei können die Sulfonierungsbedingungen so gewählt werden, dass ein niedriger Sulfonierungsgrad entsteht (DE-A-19959289).

So wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Polymere durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind sulfonierte Polyetherketone (DE-A-4219077, WO96/01177), sulfonierte Polysulfone (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertes Polyphenylensulfid (DE-A-19527435) bekannt.

US-A-6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschliessende Sulfonierung zur Verwendung für Brennstoffzellen.

Des weiteren können derartige Polymere auch durch Polyreaktionen von Monomeren erhalten werden, die Säuregruppen umfassen. So können perfluorinierte Polymere wie in US-A-5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden.

Zu diesen Perfluorosulfonsäurepolymeren gehört unter anderem Nafion® (US-A-3692569). Dieses Polymer kann wie in US-A-4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden.

Zu den bevorzugten Polymeren mit Säuregruppen gehören unter anderem sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polysulfone, sulfonierte Polyphenylensulfide, perfluorinierte sulfonsäuregruppenhaltige Polymere, wie in US-A-3692569, US-A-5422411 und US-A-6110616 beschrieben.

Zur Anwendung in Brennstoffzellen mit einer Dauergebrauchstemperatur oberhalb 100°C werden solche Polymere (B) bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur oder Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 150°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 180°C haben.

Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von 180°C bis 230°C bevorzugt.

Darüber hinaus sind Polymere (B) bevorzugt, die eine geringe Löslichkeit und/oder Abbaubarkeit in Phosphorsäure aufweisen. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist nimmt das Gewicht durch eine Behandlung mit 85%iger Phosphorsäure nur unwesentlich ab. Vorzugsweise ist das Gewichtsverhältnis der Platte nach der Phosphorsäure-Behandlung zum Gewicht der Platte vor der Behandlung größer oder gleich 0,8, insbesondere größer oder gleich 0,9 und besonders bevorzugt größer oder gleich 0,95. Dieser Wert wird an einer Platte aus Polymer (B) gemessen, die 2 mm dick, 5 cm lang und 2 cm breit ist. Diese Platte wird in Phosphorsäure gegeben, wobei das Gewichtsverhältnis von Phosphorsäure zu Platte 10 beträgt. Anschließend wird die Phosphorsäure unter Rühren 24 Stunden auf 100°C erhitzt. Anschließend wird die Platte durch Waschen mit Wasser von überschüssiger Phosphorsäure befreit und getrocknet. Hiernach wird die Platte erneut gewogen.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit Aromaten in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich 40 cm³/ 10 min, insbesondere kleiner oder gleich 30 cm³/ 10 min und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 20 cm³/ 10 min gemessen nach ISO 1133 auf.

Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur bis zu 400°C, insbesondere bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, insbesondere 100°C bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 180°C bis 250°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt. Dieser Schritt dient, je nach Ausgangsstoff, entweder zum Lösen,

Dispergieren der Polyazole, oder zur Bildung von Polyazolen aus Monomeren oder polymeren Vorstufen der Polyazole.

In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch organische Lösungsmittel enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. So kann beispielsweise die Rheologie der Lösung verbessert werden, so dass diese leichter extrudiert oder gerakelt werden kann.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt B) und/oder Schritt C) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D) beigefügt werden. Des weiteren können diese Additive der Hydrolyseflüssigkeit zugefügt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Behandlung gemäß Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfonimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylensulfiden (PPS) und Polypropylen (PP).

Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die Dicke des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 15 und 3500 μm , insbesondere zwischen 20 und 3000 μm , besonders bevorzugt zwischen 30 und 1500 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 1200 μm .

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, durch eine Hydrolyseflüssigkeit, die Wasser und mindestens eine Sauerstoffsäure des Phosphors und/oder Schwefels umfasst. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen.

Die Hydrolyseflüssigkeit kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Hydrolyseflüssigkeit kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere 0,2 bis 2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Die Behandlung gemäß Schritt D) kann mit jeder bekannten Methode erfolgen. Beispielsweise kann die in Schritt C) erhaltene Membran in ein Flüssigkeitsbad getaucht werden. Des weiteren kann die Hydrolyseflüssigkeit auf die Membran gesprüht werden. Weiterhin kann die Hydrolyseflüssigkeit über die Membran gegossen werden. Die letzteren Methoden haben den Vorteil, dass die Konzentration an Säure in der Hydrolyseflüssigkeit während der Hydrolyse konstant bleibt. Das erste Verfahren ist jedoch häufig kostengünstiger in der Ausführung.

Zu den Sauerstoffsäure des Phosphors und/oder Schwefels gehören insbesondere Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Hypodiphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, schwefelige Säure, dischwefelige Säure und/oder Schwefelsäure. Diese Säuren können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Die Hydrolyseflüssigkeit umfasst Wasser, wobei die Konzentration des Wassers im allgemeinen nicht besonders kritisch ist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die Hydrolyseflüssigkeit 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Wasser. Die Wassermenge, die in den Sauerstoffsäuren formal enthalten ist, wird bei dem Wassergehalt der Hydrolyseflüssigkeit nicht berücksichtigt.

Von den zuvor genannten Säuren sind Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure besonders bevorzugt, wobei diese Säuren insbesondere 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% Wasser umfassen.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran. Die verfestigte Membran hat im allgemeinen eine Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1000 μm , wobei die Membran selbsttragend ist.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung kann die Hydrolyseflüssigkeit auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Membran in der Hydrolyseflüssigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Behandlungsdauer kann in weiten Bereichen liegen, wobei die Dauer insbesondere von der Wasserkonzentration der Hydrolyseflüssigkeit abhängig ist. Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 20 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 10 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet oder gelagert werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Hydrolyseflüssigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des

Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 100, insbesondere zwischen 12 und 95, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluss an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Sauerstoff noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm. Falls die erfindungsgemäßen Membranen Polymere mit Sulfonsäuregruppen umfassen, zeigen die Membranen auch bei einer Temperatur von 70°C eine hohe Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist unter anderem abhängig vom Sulfonsäuregruppengehalt der Membran. Je höher dieser Anteil, desto besser die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Hierbei kann eine erfindungsgemäße Membran bei geringen Temperaturen befeuchtet werden. Hierzu kann beispielsweise die als

Energiequelle eingesetzte Verbindung, beispielsweise Wasserstoff, mit einem Anteil an Wasser versehen werden. In vielen Fällen genügt jedoch auch das durch die Reaktion gebildete Wasser, um eine Befeuchtung zu erzielen.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Membranen eine hohe mechanische Stabilität auf. Diese Größe ergibt sich aus der Härte der Membran, die mittels Mikrohärtemessung gemäss DIN 50539 bestimmt wird. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 5 mN/mm², bevorzugt mindestens 50 mN/mm² und ganz besonders bevorzugt mindestens 200 mN/mm², ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen C_{HU} 0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 30%, bevorzugt weniger als 15% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt Y_{HU} mindestens 0,1 MPa, insbesondere mindestens 2 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 5 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Im Vergleich zu bekannten Polyazolmembranen, die gemäß den Anmeldungen DE Nr. 10117686.4 und DE Nr. 10117687.2 erhalten werden, zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Membranen besonders gute mechanische Eigenschaften. So ist die Bruchzähigkeit bei einem hohen Phosphorsäuregehalt überraschend hoch.

So werden neue Polymerelektrolytmembranen zur Verfügung gestellt, die eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-% bei einer Bruchzähigkeit von mindestens 30 kJ/m², insbesondere 50 kJ/m² und besonders bevorzugt 100 kJ/m² aufweisen.

Des weiteren zeigen bevorzugte Polymerelektrolytmembranen eine hohe Bruchdehnung von mindestens 60%, insbesondere mindestens 80% und besonders bevorzugt mindestens 100% bei einer Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-%.

Besonders Leistungsfähige neue Polymerelektrolytmembranen werden erfindungsgemäß erhalten, die bei einer Phosphorsäurekonzentration von mindestens 95 Gew.-% eine Bruchzähigkeit von mindestens 10 kJ/m², insbesondere 20 kJ/m² und besonders bevorzugt 30 kJ/m² aufweisen.

Die Messung der Bruchdehnung/Spannung (Bruchzähigkeit) kann an streifförmigen Proben mit einer Breite von 15 mm und Länge von 120 mm auf dem Gerät Zwick Z010 durchgeführt werden. Der Zugversuch kann bei einer Temperatur von 25°C mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min erfolgen.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit weist eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei einem geringen Gehalt an katalytisch aktiven Substanzen, wie beispielsweise Platin, Ruthenium oder Palladium, auf. Hierzu können mit einer katalytisch aktiven Schicht versehene Gasdiffusionslagen eingesetzt werden.

Die Gasdiffusionslage zeigt im allgemeinen eine Elektronenleitfähigkeit. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Kohlefaser-Papiere, graphitisierte Kohlefaser-Papiere, Kohlefasergewebe, graphitisierte Kohlefasergewebe und/oder flächige Gebilde, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium,

Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von Legierungen unter einander eingesetzt werden. Des weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 10 bis 200 nm und bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen.

Des weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 μm , insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 μm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0 mg/cm^2 , vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm^2 und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm^2 . Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patentanmeldungen WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 und DE 197 57 492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

Beispiele 1-5

Zur Herstellung der Membran wurde eine Poly(2,2'-(*p*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-diyl)-2,5-pyridin)-Lösung in PPA wie folgt hergestellt.

5,283 g 2,5-Pyridindicarbonsäure (125 mMol), 15,575g Terephthalsäure (375 mMol), 26,785 g TAB (0,5 Mol) und 468 g PPA wurden in einem 500ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde auf 120°C für 2h dann auf 150°C für 4h, danach auf 190°C für 6h dann auf 220°C für 20°C geheizt. Danach wurde die Reaktionslösung bei 220°C mit 600 g 85-%igen H₃PO₄ verdünnt, und anschließend bei 240°C 6h lang gerührt.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. $\eta_{inh} = 3,2$ dL/g bei 30°C

Die hoch viskose Lösung wurde bei 200°C mit vorgeheizte Rakel auf einer Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie) mit eine 500 µm dicke Membran gerakelt. Jeweils ein Membranstück mit der Größe 20x30 cm wurde in 1l H₃PO₄ mit folgender Konzentration eingelegt.

Beispiel 1: 40% H₃PO₄

Beispiel 2: 50% H₃PO₄

Beispiel 3: 60% H₃PO₄

Beispiel 4: 70% H₃PO₄

Beispiel 5: 80% H₃PO₄

Dann wurden die Membranen 15 Min, 30 Min, 1h, 2h, 4h, 6h, und 20 h lang bei RT in diesen Hydrolysebädern hydrolysiert. Danach wurden die Membranen mit 0,1 N NaOH titriert, um die Säurezahl pro Wiederholungseinheit zu ermitteln. Unten in der Tabelle 1 sind Ergebnisse der Hydrolyse dargestellt.

Tabelle 1:

Zeit [h]	Beispiel 1 n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Beispiel 2 n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Beispiel 3 n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Beispiel 4 n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Beispiel 5 n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)
0,25	29,7	41,3	60,8	92,8	93,6
0,5	25,5	30,9	46,9	76,7	83,8
1	18,4	25,6	37,7	53,5	70,4
2	15,7	21,7	30,7	40,3	58,0
4	17,2	19,6	31,2	43,8	54,0
6	16,8	22,3	29,6	40,4	49,1
20	11,5	16,3	23,6	34,8	45,6

Beispiele 6-8

Die hoch viskose Lösung wurde bei 160°C mit vorgeheizte Rakel auf einer PET-Folie mit eine 500 µm dicke gerakelt. Jeweils ein Membranstück mit der Größe 20x30 cm wurde in 1l H₃PO₄ mit folgenden Konzentration und Zeit hydrolysiert.

Vergleich 1: mit Luftfeuchtigkeit hydrolysiert, 24 Stunden bei Raumtemperatur

Beispiel 6: in 50% H_3PO_4 20 Min.

Beispiel 7: in 60% H_3PO_4 1h

Beispiel 8: in 70% H_3PO_4 2h

Die Membranen wurden mit 0,1 N NaOH titriert, um die Säurezahl pro Wiederholungseinheit zu ermitteln. Unten in der Tabelle 2 sind die Titrationsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 2

Probe	$n(\text{H}_3\text{PO}_4)/n(\text{PBI})$
Vergleich 1	47
Beispiel 6	51
Beispiel 7	46
Beispiel 8	41

Die Materialeigenschaften wurden mit Zug-Dehnungsmessung ermittelt und mit Vergleichsbeispiel 1 verglichen (Tabelle 3). Die Messung der Bruchdehnung/Spannung (Bruchzähigkeit) wird an streifförmigen Proben mit einer Breite von 15 mm und Länge von 120 mm auf dem Gerät Zwick Z010 durchgeführt. Der Zugversuch erfolgt bei einer Temperatur von 25°C mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min.

Tabelle 3:

Probe	Elastizitätsmodul	Bruchzähigkeit	Bruchdehnung	Bruchkraft
	[MPa]	[kJ/m ²]	[%]	[N/mm ²]
Vergleich 1	5,44	18,58	43,36	0,66
Beispiel 6	7,06	111,18	155,71	1,06
Beispiel 7	6,35	112,52	148,74	1,05
Beispiel 8	6,21	116,22	156,10	1,10

Aus diesen Membranen wurde dann 50 cm² MEAs (Membran Elektroden Assembly) hergestellt und mit H_2 /Luft gemessen. Unten in der Tabelle 4 sind die Werte (Ruhepotential (OCV); mV bei 0,2 A/cm²; mV bei 0.6 A/cm² bei 160° und 0 bar) mit Probe 0 verglichen.

Tabelle 4:

MEA mit	OCV	mV bei 0,2 A/cm ²	mV bei 0.6 A/cm ²
Vergleichsbeispiel 1	898	638	531
Beispiel 1	945	640	523
Beispiel 2	943	636	515
Beispiel 3	921	646	534

Das Ruhepotential ist unmittelbar mit der Durchlässigkeit der Membran gegenüber dem Brennstoff verknüpft. Je höher diese Durchlässigkeit desto geringer ist das Ruhepotential. Daher bedeutet ein hohes Ruhepotential eine geringe Wasserstoffdurchlässigkeit (vgl. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Application, Editors: W. Vielstich; A. Lamm, H.A. Gasteiger).

Patentansprüche

2003/CVG 013.

1. Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen umfassend die Schritte
 - A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind,
 - B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen umfasst, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen ein oder mehreren aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen und eine oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer umfassen, und/oder eine oder mehrere aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren umfassen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen umfasst, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen durch Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 400°C erhältlich sind.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen als aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Aminoverbindungen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und/oder 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.

5. Verfahren gemäß Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen als aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, Verbindungen umfassen die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

6. Verfahren gemäß Anspruch 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen aromatische Tricarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide umfassen.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Tricarbonsäuren Verbindungen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid); 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure;

3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen heteroaromatische Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und/oder Tetracarbonsäuren umfassen, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen Diaminbenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate umfassen.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) erhältliche Zusammensetzung mindestens ein weiteres Polymer (Polymer B), das kein Polyazol darstellt, zugefügt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyazol zu Polymer B im Bereich von 0,1 bis 50 liegt.

13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt

- 5
14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung gemäß Schritt D) bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C erfolgt.
- 10
15. Verfahren einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Hypodiphosphonsäure Hypodiphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, schwefelige Säure, dischwefelige Säure und/oder Schwefelsäure umfasst.
- 15
16. Verfahren einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit Wasser in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-% umfasst.
- 20
17. Verfahren einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydrolyseflüssigkeit Phosphorsäure eingesetzt wird, die 10 bis 60 Gew.-% Wasser umfasst.
- 25
18. Protonenleitende Polymermembran erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-% bei einer Bruchspannung von mindestens 30 kJ/m² aufweist.
- 30
19. Protonenleitende Polymermembran erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 95 Gew.-% bei einer Bruchspannung von mindestens 10 kJ/m² aufweist.
- 35
20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Polymermembran gemäß Anspruch 18 oder 19.
21. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 20.

Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen, verbesserte Polymermembranen und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembran enthaltend Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist, wobei die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.